

PCT/FI/2004/000223

03 AUG 2004

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

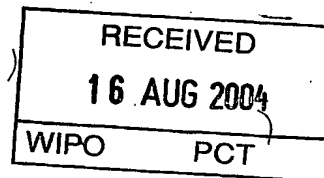
茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2004 年 04 月 09 日
Application Date

申請案號：093109843
Application No.

申請人：賽倫斯股份有限公司
Applicant(s)



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

局長
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2004 年 6 月 29 日
Issue Date

發文字號：09320571930
Serial No.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

用以作為低介電常數介電層之有機矽倍半矽氧烷聚合物

ORGANO-SILSESUIOXANE POLYMERS FOR FORMING LOW-K DIELECTRICS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

賽倫斯股份有限公司/

SILECS OY

代表人：(中文/英文) 朱荷 瑞特拉 / RANTALA, JUHA (簽章)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

芬蘭艾斯波 FI-02150 黛特岱 3/

TIETOTIE 3, FI-02150 ESPOO, FINLAND

國 籍：(中文/英文) 芬蘭/ FI

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 茱莉帕勒莎莉/ PAULASAARI, JYRI

2. 珍瓊瑪/ KYLMÄ, JANNE

3. 強赫廉達拉/ RANTALA, JUHA

住居所地址：(中文/英文)

1. 芬蘭特庫 FI-20810 力連凱可賜 14B-10/

REELINKIKATU 14 B 1^o, FI-20810 TURKU, FINLAND

2. 芬蘭赫爾辛基 FI-00170 馬力次廉可 28C-15/

MERITULLINKATU 28 C 15, FI-00170, HELSINKI, FINLAND

3. 芬蘭艾斯波 FI-02150 黛特岱 3/

TIETOTIE 3, FI-02150 ESPOO, FINLAND

國 籍：(中文/英文) 1~3 芬蘭/FI

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 芬蘭；2003/12/23；20031905

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

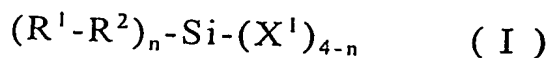
☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

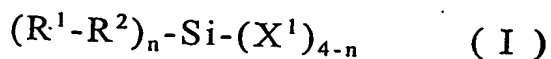
一種低介電常數聚合物，其包括多數個單體單元，該些單體單元是由式(I)之化合物所衍生，



其中各 X^1 係選自氫及無機離去基， R^2 是一選擇性基團，其包括具有 1 至 6 碳原子之亞烷基或芳烯， R^1 是一聚環烷基， n 是為 1 至 3 之整數。此低介電常數聚合物具有絕佳的電性與機械特性。

陸、英文發明摘要：

A low dielectric constant polymer, comprising monomeric units derived from a compound having the general formula I



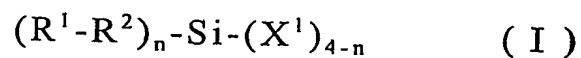
Wherein each X^1 is independently selected from hydrogen and inorganic leaving groups, R^2 is an optional group and comprises an alkylene having 1 to 6 carbon atoms or an arylene, R^1 is a polycycloalkyl group and n is an integer 1 to 3. The polymer has excellent electrical and mechanical properties.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中，

各 X^1 係選自氫及無機離去基；

R^2 是一選擇性基團，且其包括具有 1 至 6 碳原子之亞烷基或芳烯；

R^1 是一聚環烷基；以及

n 是為 1 至 3 之整數。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種適用於積體電路的低介電常數介電層及其他類似之應用之混合矽倍半矽氧烷聚合物(hybrid silsesquioxane polymers)，且特別是有關於一種包括有機-無機混合材料之聚合物組成的薄膜組成及其形成方法。

【先前技術】

半導體基底上的積體電路包含了數以萬計的電晶體和其它的元件，這一些電晶體、元件，其彼此之間或是與外部的封裝材料之間係藉由介電層中水平與垂直的多重導線來電性連接。在多重金屬化結構中，“介層窗”係作為垂直線路，而“內連線”則形成水平導線。金屬化製程包括多次沉積與圖案化多層的介電材料及金屬，以形成電晶體之間或與外部的封裝材料之間的電性連接。材料層在圖案化時，通常會包含許多的製程步驟，如材料層的沉積、光阻的塗佈、光阻的曝光、光阻的顯影、材料層的蝕刻以及光阻的去除。有時金屬的圖案化製程，可先以第一個蝕刻圖案將介電材料圖案化，再於介電層中填充金屬，之後，再以化學機械研磨法將多餘的金屬研磨去除，以使金屬僅嵌入於介電層的開口之中。關於內連線材料，由於鋁具有高導電度，且對二氧化矽具有良好的附著力，並且其製程方法(濺鍍以及蝕刻)為已知，且成本低，因此，已有多年用來作為內連線的金屬層。鋁合金的發展已有多年，其在熔點、擴散、電致遷移以及其他品質方面相較於純鋁具有

較佳的性質。通常，鋁的下一層係以鎢當作爲導體介層窗插塞材料。

在積體電路中，已有多數以介電常數約爲 4.0 的二氧化矽來作爲鋁、鎢內連線及介層窗之間的介電層。

近幾年來，隨著高速微處理器與多功能電子元件的需求發展，電路密度必須更高且操作速度必須更快方能符合所需，因此，相對地必須以高導電的金屬與低介電常數之介電層(最好介電常數低於 3.0，更好係低於 2.5)來進行金屬化製程。在過去幾年，超大型積體電路(VLSI)與極超大型積體電路(ULSI)製程已採用銅鑲嵌製程，其係以具有高導電性的銅(或銅合金)作爲導線，而環繞在導線周緣的絕緣材料係以旋塗法或以化學氣相沉積製程所形成的低介電常數材料。爲防止蝕刻問題發生，銅及阻障金屬是毯覆式沉積(blanket deposited)於介電層的內連線開口與介層窗開口所組成的凹口之中，之後再進行研磨，此製程即是已知的“雙重金屬鑲嵌”製程。通常，介層窗開口的底部是前金屬層內連線的頂部，或者是與基底接觸的材料層。

除了可微影圖案化之外，積體電路的介電材料應該易於沉積或形成，最好能以高沉積速率、低溫沉積或形成。一旦材料沉積或形成之後，也同樣可以很快地被圖案化，且最好能圖案化成所需的微小的特徵尺寸。被圖案的材料，最好有低的表面粗糙度與低的側壁粗糙度，而且，最好是疏水性，以限制濕氣(或其他流體)的吸附，並且，最好能有較高的玻璃轉移溫度，以使其在下一個製程，或在

使用時不會退化，並且/或產生物理與/或化學變化。

總而言之，理想的介電材料除了具有低介電常數之外，也應該具有以下性質：

1. 具有高模數與硬度，以使金屬內連線和介層窗連結，並且可進行化學機械研磨製程。
2. 低熱膨脹性，一般係少於或等於金屬內連線者。
3. 良好的熱穩定，一般超過 400°C。
4. 沒有裂痕，有良好的填充與平坦化特性。
5. 對介電材料、半導體與金屬材料具有良好的附著性。
6. 具有足夠的熱傳導度，以消除內連線與介層窗的熱量。
7. 其材料密度可防止溶劑、濕氣或反應氣體吸收。
8. 在非常小的尺寸下可形成所需的蝕刻輪廓。
9. 低遺漏電流、高崩潰電壓以及低損耗正切 (loss tangents)。
10. 介電材料與接觸材料之間具有穩定的介面。

必要的話，低介電常數材料通常是採用折衷的設計準則。矽酸鹽基之低介電常數材料 (silicate-based low k material) 具有絕佳的熱穩定與適於使用的模數，但缺點是易碎與龜裂。相較之下，有機材料通常具有較佳的材料堅韌度，但是缺點是過於柔軟、熱穩定性較低且熱膨脹係數較高。

在半導體製程中，使用多孔材料會使得機械特性下降

並且很可能會造成化學品的吸收而導致可靠度降低。此外，這些多孔材料是孔徑超過 2nm、孔體積大於 30% 的中孔(mesoporous)或微孔(micro porous)材料。氟化材料會腐蝕金屬內連線，使晶圓無法使用。通常，低介電常數材料的機械強度與熱傳導度皆比純二氧化矽類者低，因此，將低介電常數材料整合在製程上是非常具有挑戰性的。

另外，矽氧烷具有特有的無機鍵，因此含有矽氧烷基質的材料易碎且在高溫時缺乏彈性。

對於沈積有機矽氧烷材料而言，習知係以旋轉塗佈法來沈積，而化學氣相沈積法也是可採行的技術。例如，已公開的國際專利申請案第 WO03/015129 號揭露了一種有機矽酮低介電常數前驅物，其可用來製造多孔的低介電常數碳氧化矽薄膜，其中有機矽氧烷的前驅物包括至少一種具有活性、可重排、分解的可分離之有機官能基，其可被分離而形成高揮發性液體及/或氣體副產物。美國專利第 6,440,876 號揭露另一種有機矽酮前驅物，此前趨物包括 Si-O-C 係成環形的環狀矽氧烷化合物，其係作為化學氣相沉積絕緣薄膜的前驅物。當矽氧烷的前驅物與半導體的表面或積體電路接觸時，將會與晶圓的表面產生反應而形成介電薄膜。更確切地說，這些環狀化合物係以開環聚合來形成介電薄膜或介電層。

美國專利第 6,242,339 號揭露一種內連線結構，其係在含有二氧化矽的有機化合物中的二氧化矽中引入一個與矽原子鍵結的苯基，以產生一種適用於內層絕緣薄膜的材

料。此薄膜的製程方法簡易如傳統化學氣相沈積之氧化膜。此材料的相對介電常數和氫矽倍半矽氧烷薄膜一樣低，並且對有機薄膜有很強的附著力。該專利中提及可不改變傳統半導體元件的製程，而使得可以整合在單一半導體積體電路上的元件數目增加，以製造可高速操作並且低功耗消耗的高效能半導體積體電路。

另一方面，習知已有數種以旋轉塗佈法形成有機矽氧烷低介電常數材料的例子。習知旋塗低介電常數材料主要是具有甲基或苯基取代基的有機矽氧烷及其組合。也有一些是具有金剛基(adamantyl)取代基的有機矽氧烷。

然而，由於這些形式的聚合物具有極化特性，因此在使用時會產生一些根本的問題。值得注意地，甲基基質的矽氧烷，如已知的矽倍半矽氧烷(silsesquioxane)，有相當低的電子介電常數(極化率)，大約是 1.88，相反地，其取向介電常數(orientational dielectric constant)(極化率)卻較高，也就是大約 0.7，因此，在低頻(10kHz-10GHz)時，整體介電常數會明顯地增加。此外，苯基基質的有機矽倍半矽氧烷具有較高的電子介電常數(極化率)，亦即大概 2.4，但是，由於母材(material matrix)的永久電偶量(content of permanent dipoles)較低，因此其取向介電常數(極化率)較低，大概 0.4。故，當離子介電常數(極化率)趨近 0.15-0.3 時，若薄膜母材中沒有孔洞(空氣的介電常數為 1)，介電材料的總介電常數便無法達到 2.5 或更低。而且，將介電常數低於 2.5 的高多孔材料整合於半導體元件也是非常困

難的。

習知具有金剛基取代基的矽氧烷，係由烷氧基前驅物所製造，其材料的母材中會殘留烷氧化物而衍生一些特有的問題。這些殘留物會影響其使用性與其材料的特性，特別是在介電性質方面。如果殘留的烷氧化物殘留在母材中，其母材中會形成污染的乙醇和水，而使得反應超過時間，或造成材料特性的改變。此種氧化現象將會導致材料的介電特性下降並造成遺漏電流的問題。而且，殘留的烷氧化物，例如是以乙氧化物為基質的材料，其會導致懸空鍵效應(dangling bond effect)，而造成材料嚴重遺漏電流的問題。另外，工業上並沒有製程可用以生產具有金剛基取代基之矽氧烷前驅物。

由於半導體製程中的介電材料必須是介電常數低且具有低控制微孔、高熱穩定性以及低成本，因此，習知技術中並沒有適用於半導體製程的介電材料。再者，需要一種新的前驅物來形成混合的有機矽倍半矽氧烷聚合物。

【發明內容】

本發明的目的就是在提供一種聚合薄膜，其介電常數低並且具有良好的機械特性及熱穩定性，以消除習知的缺點，改良有機矽氧烷材料組成的介電常數效能。

本發明的再一目的是提供一種製備聚(有機矽氧烷)組合物之方法，此種組成物適於形成具有低介電常數的薄膜。

材料之介電常數值小於 2.5，且甚至小於 2.3，也涵蓋

在所請求的專利範圍內。

本發明又一目的是提供一種以旋塗沉積法形成材料聚合物的方法。

本發明另一目的是提供一種以化學氣相沉積法形成材料的方法。

本發明再一目的是將上述之前趨物與聚合物進行快速熱回火製程，以使其介電常數降得更低。

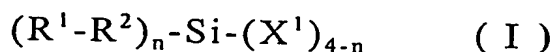
本發明之上述和其他目的以及本案優於習知介電薄膜及其製造方法之處將詳細說明如後，並且本發明之申請專利範圍界定如後。

本發明係在混合的有機矽倍半矽氧烷聚合物加入大量的有機基團，以形成機械特性與熱穩定性極佳的低介電常數聚合物。此材料較佳的是由具有聚環烷基取代基的矽氧烷來製造者，特別是由不含有任何會降低介電材料之介電特性的氧化雜質且具有聚環烷基取代基的矽氧烷所製造者。

依照本發明的較佳實施例所述，用來形成介電聚合物的聚環烷基矽氧烷前驅物是一種典型的化合物，其包括一種至少具有兩環的有機基團。較佳的有機基團包括數個環，亦即藉由共價鍵原子形成三環或更多脂肪環且具有一定體積者。此化合物稱為“籠形”化合物，其體積內的任何一點到化合物外的任何一點所形成的直線，通常會通過一分子環。前驅物係包括矽原子所形成的無機基團，且其中矽原子係藉由一連繫化合物(linker compound)與有機基

團直接或間接鍵結。而且，矽原子至少帶有一個可離去的無機物，此無機物在前驅物聚合時會形成一離去基，或一質子。並且，此無機物可經由水解而分離。

依照本發明的較佳實施例所述，式(I)之前驅物：



其中

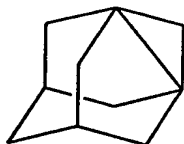
各 X^1 係選自氫及無機離去基，

R^2 是一選擇性基團，且其包括具有 1 至 6 碳原子之一亞烷基或一芳烯，

R^1 是一聚環烷基，且

n 是為 1 至 3 之整數。

上述化合物中，金剛基三鹵化矽氧烷以及金剛基矽烷目前可以一種新的化學製程來製造，該製程非常經濟且具有高產率與高純度，此化學製程包括作為關鍵的中間體的金剛基脫水物，其具以下之結構式：



較佳的化合物包括以下所列者：金剛基三氯矽烷、金剛基丙基三氯矽烷、3,5,7-三氟金剛基三氯矽烷、3,5,7-三氟甲基金剛基三氯矽烷以及金剛基苯基三氯矽烷。

本發明亦發現：所使用的聚合物中若是含有由上述具有聚環烷基之矽氧烷所衍生出的有機殘留物，以及傳統介電聚合物的前驅物，例如是烷基、芳香基及/或具有乙烯取代基的矽氧烷所衍生出的殘留物，其所構成的複合材料

則具有絕佳的機械特性與介電性質。事實上，此複合物的各種特性比均相聚合物更好。

更具體而言，本發明主要的特徵如申請專利範圍所述。

為達成上述優點，本發明提供一種非多孔性材料，其孔體積小於 25% 且其孔半徑接近於 1nm 或更小。這些材料的介電常數小於 2.6 且具有高彈性(楊氏係數為 4Gpa 或更高)。以聚環烷基矽氧烷作為共單體(comonomers)，配合傳統製備混合的有機矽倍半矽氧烷聚合物時所使用的烷基、乙烯基及/或芳香基矽氧烷，可形成電性與機械特性皆符合所需的材料。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

本發明之方法是有關於一種有機矽氧烷前驅物以及聚合物，其取向介電常數與電介電常數的總介電常數比習知者低。特別是，本發明是有關於使用富含有機基團以降低薄膜母材所形成之薄膜的永久電偶量。在矽氧烷中，聚合物的永久電偶主要是由在矽-氧-矽橋(Si-O-Si bridges)中的氧原子所造成。本發明以含有聚環烷基基團的矽烷前驅物來形成矽氧烷聚合物，其所形成的薄膜的有機含量增加，因此，相較於以含有小的烷基基團的前驅物所形成的矽氧烷聚合物，本發明其碳相對於氧的含量可大幅下降。後者

前驅物例如是具有甲基取代的矽氧烷。“聚環烷基基團”，例如是金剛基或類似之籠形化合物，係以(至少一)共價與矽鍵結。因此，若是所沉積的聚合物母材中的各個矽原子均含有較大的有機基團，如金剛基，則碳對氧的原子比將會增加。因此，習知矽氧烷聚合物相較於含有金剛基之前驅物所製備的矽氧烷聚合物具有更大的永久電偶。永久電偶的差異將會影響取向極化率，因此，具有金剛基取代的前趨物其所製備的矽氧烷材料的取向介電常數為 0.3-0.2 左右；而習知氧烷低介電常數材料的取向介電常數則為 0.7 或更高。

另一方面，當碳不是氟化的碳時，高碳含量的材料會傾向於產生更大的電極化率。因此，每一個矽原子均含有一金剛基的金剛基矽氧烷聚合物，其介電常數為 2.25；而類似的聚合物-其係以甲基與矽原子鍵結，其介電常數為 1.89，假設兩者均是完全緻密的(fully dense)材料。

所以，研究電極化率和取向極化率總合最小化的化合物是一個非常重要的課題。

因此，本發明一較佳實施例係以含有特定莫耳比的金剛基和甲基殘留物(methyl residues)的前驅物來製備有機矽氧烷聚合物。在表 1 中，顯示六個實例的電子介電常數、取向介電常數、總介電常數以及有機矽氧烷聚合物中的金剛基以及甲基濃度。在沉積聚合物的階段，材料的組成係以莫耳比來表示。組成物之分子內的孔隙率大約 15%。

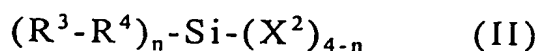
表 1.

材料	電子 k	取向 k	總 k	有機含量 (wt%)	碳含量 (wt%)	氧含量 (wt%)
100 金剛基-0 甲基	1.92	0.31	2.43	72.2	36.4	5.5
75 金剛基-25 甲基	1.86	0.335	2.4	66.9	34.8	6.7
50 金剛基-50 甲基	1.8	0.37	2.37	59.1	32.4	8.8
30 金剛基-70 甲基	1.78	0.36	2.33	49.5	28.9	11.7
25 金剛基-75 甲基	1.74	0.43	2.37	46.4	27.7	12.8
0 金剛基-100 甲基	1.68	0.55	2.43	22.4	15.4	23.1

表 1 顯示當有機含量在 30 到 70wt.-%範圍時，尤其是在 40 到 60wt.-%時，所獲得的結果特別好。

以聚環烷基矽氧烷為共單體時，其和其它的烷基矽氧烷衍生物，或乙烯基矽氧烷、芳香基矽氧烷(例如是苯基矽氧烷)及其混合物，例如甲基、乙烯以及苯基矽氧烷所製備的有機矽氧烷聚合物，可所獲得相類似的結果。在以下的範例中，所獲得的介電材料的性質非常有趣，此介電材料是使用約 10 到 50 莫耳%的聚環烷基矽氧烷、約為 30 到 80 莫耳%的烷基矽氧烷(特別是甲基矽氧烷)以及其餘約為 5 到 30 莫耳%的乙烯矽氧烷/芳香基矽氧烷所製備者。

因此，本發明提供一種有用的新的聚合物材料，其可應用於低介電常數介電材料中，此材料包括至少一種共單體與至少一種矽化合物經由聚合反應所形成的共聚合物，其中該共單體如式(II)：



其中，

X^2 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基以及 OH 基之一可水解基；

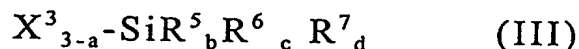
R^4 是一選擇性基團，且其係包括一具有 1 至 6 個碳原子之亞烷基或芳烯；

R^3 是具有 1 至 16 碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之烯基、具有 3 至 16 個碳原子之環烷基、具有 5 至 18 個碳原子之芳香烴基或具有 7 至 16 個碳原子之聚環烷基之基團；以及

n 是為 1 至 3 之整數，

該矽化合物包括：

(a) 具有式(III)之矽化合物



其中 X^3 表示一可水解基， R^7 是可選擇性具有一個或多個取代基的烯基或炔基， R^5 與 R^6 是選自氫、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基以及炔基、被取代或未被取代的芳香烴基， a 是整數 0、1 或 2， b 是 $a+1$ 整數， c 是整數 0、1 或 2， d 是整數 0 或 1 且 $b+c+d=3$ ，

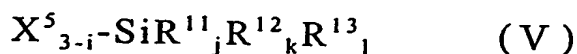
(b) 具有式(IV)之矽化合物



其中 X^4 表示一可水解基， R^8 是有一芳香基，其可選擇性

具有一個或多個取代基， R^9 與 R^{10} 係選自氫、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基或炔基，以及被取代或未被取代的芳香基， e 是 0、1 或 2 之整數， f 是 $e+1$ 之整數， g 是 0、1 或 2 之整數， h 是 0 或 1 之整數且 $f+g+h=3$ ，

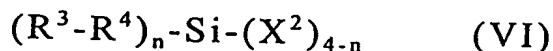
(c) 具有式(V)之矽化合物



其中 X^5 表示一可水解基， R^{11} 是氫或烷基，該烷基可選擇性具有一個或多個取代基， R^{12} 與 R^{13} 係選自氫、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基或炔基， i 是 0、1 或 2 之整數， j 是 $i+1$ 之整數， k 是 0、1 或 2 之整數， l 是 0 或 1 之整數，且 $j+k+l=3$ ，

且，該共聚合反應係至少使用式(II)之共單體，且其中 R^3 是具有 7 至 16 個碳原子的聚環烷基，特別是 9 至 15 個碳原子的聚環烷基。

上述(a)到(c)的化合物，可進一步以式(VI)表示：



其中，

X^2 是氫或選自醯氧基、烷氧基以及 OH 基之一可水解基；

R^4 是一具有 1 至 6 個碳原子的烷基、2 至 16 個原子的亞烷基或芳烯；

R^3 是具有 1 至 16 碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之烯基、具有 3 至 16 個碳原子之環烷基或是具有 5 至 18 個碳原子之芳香烴基；以及

n 是為 1 至 3 之整數。

R^3 為烷基時典型的是具有 1 至 6 個碳原子者，為烯基時，則是具有 2 至 6 個碳原子者，為芳香基時，則是具有 6 個碳原子者。

式(II)之化合物之單體單元與(III)-(VI)之化合物所衍生的一種或多種一個單體單元之間的莫耳比範圍在 25 : 75 至 75 : 25。

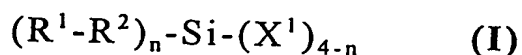
化合物(a)至(c)在申請人一同審查中的專利申請案(copending patent)第 PCT/FI03/00036 號有更詳細的描述，在此併入參考。

本發明也是有關於一種使用可快速水解的金剛基材料以形成低介電常數材料之有機矽倍半矽氧烷聚合物。本發明專利範圍之前驅物具有易水解的有機氯矽烷或有機矽烷，因此，相較於類似的有機烷氧基矽烷，具有較好的聚合度。

此外，本發明亦發現有機烷氧基矽烷有脫除母材中殘留的烷氧基的傾向。該殘留會使得嚴重影響材料的用途和特性，尤其是介電特性。如果殘留的烷氧化物留在母材之中，母材內會形成污染的乙醇和水，而造成反應超時以及材料性質改變等問題。這些氧化物會影響材料的介電特性以及遺滯電流的行為。另外，殘留的烷氧化物，例如是乙

氧化基材料(ethoxide-based material)，會產生懸空鍵效應(dangling bond effect)而導致材料有較高的遺漏電流。此外，相較於易水解的有機氯矽烷與有機矽烷，烷氧基材料的孔隙率較高，楊氏模數及硬度較低。因此，本發明係以更易於水解的有機矽烷來形成介電薄膜。

本發明係使用一種新的聚環烷基矽氧烷前驅物，其通式如式(I)所示：



其中，

各 X^1 係選自氫及無機離去基；

R^2 是一選擇性基團，且其包括具有 1 至 6 碳原子之亞烷基或芳烯；

R^1 是一聚環烷基；以及

n 是為 1 至 3 之整數。

式(I)的化合物在進行聚合反應後所獲得的聚合材料是“不含矽烷醇(silanol)”的。通常，此表示其所含的矽烷醇小於 0.5wt.-%。

用來製備低介電常數材料的聚合物，其有機含量為 30 到 70wt.-%，較佳的是大於 48 wt.-%。

聚環烷基是具有 9 至 16 個碳原子者，較佳的是含有籠形化合物者(籠形化合物的定義如上)。此化合物例如是金剛基與二金剛基(diadamantyl)。金剛基或二金剛基的環結構可以被 1 到 3 個烷基所取代，或是選擇性地被 1 到 6

個鹵素所取代，亦即，氯、氟或溴。

式(I)之化合物的無機離去基最好是選自鹵素，例如是氯、溴或氟。

式(I)與(II)之化合物中， R^3 最好是選自具有 1 至 6 碳原子的烷基，具有 2 至 6 個碳原子的烯基，具有 6 個碳原子的芳香基。 R^1 或 R^3 係直接與矽原子鍵結，且係以一亞烷基鏈與矽原子鍵結，其中，亞烷基鏈選自亞甲基、亞乙基、亞丙基，或選自芳烯，特別是亞苯基。

如上所述，上式(I)之化合物，是式(II)化合物的一部份，其可與其它的單體，例如式(II)至(VI)之一種或多種單體共聚合。

式(I)與式(II)之共單體所衍生的單體單位之間的莫耳比以 25 : 75 至 75 : 25 較佳。

然而，亦可由式(I)之化合物進行均相聚合反應，以產生可作為低介電常數介電材料之聚合物。

本發明提供一種新的聚(有機矽氧烷)材料，此材料可被水解、縮合(單獨或與一種或多種其它的化合物)，而形成(重量平均)分子量為 500 至 100,000 g/mol 之混合材料。其分子量可在此範圍的下限(即 500 至 50,000g/mol，較佳的是 500 至 3,000g/mol)，或在此範圍的上限(例如 5000 至 100,000g/mol 或 10,000 至 50,000g/mol)。此外，亦可將低分子量之混合材料與具有高分子量之混合材料混合。混合材料的沉積方法可以採用，例如是旋轉塗佈法、噴塗法、浸鍍法等，其說明如後。

本發明亦是有關一種形成介電常數小於 2.5 或更小之之薄膜的方法，包括：

- 將具有式(I)之第一化合物水解，並選擇性將具有式(II)之第二矽化合物水解，以形成一矽氧烷材料；

- 將矽氧烷材料沉積在一基底上，以形成一薄層；

- 將薄層固化，以形成一薄膜。

本發明更是有關於一種以快速熱固化法(RTC)降低材料之介電常數的方法。在此製程中，係以一定的速率增加材料的溫度，以使介電材料固化(密實化及/或交聯)，其固化的速率比習知固化的速率快 6 倍。升溫的斜率(達到固化溫度所需的時間)是非常陡峭的。實際固化的時間，可比傳統的短。在相同的加熱工具下，本發明固化的時間，是傳統時間的 1/6。然而，快速固化步驟之後，可再接著以傳統固化方法進行長時間的固化。起始和實際固化的溫度差至少是 150°C。由於薄膜材料的細部結構會產生改變，因此，溫度差愈大，其介電常數愈低。雖然，薄膜材料其細部結構的改變並非本發明之請求保護範圍所要討論的課題，但是 RTC 熱處理在結構上所造成的改變，可能是因為母材中的二氧化矽部分的有序和無序細部結構之間的相變化所造成的較少密集的堆積結構，而不是使得微孔率少許增加。或者，細部結構的改變可能是發生在與矽鍵結的有機殘留物之間或之內，甚至是有機殘留物和二氧化矽母材之間。也有可能是同時發生這一些反應而造成細部結構上的改變。

本發明的上述方法中，非孔隙性介電材料的第一種形成可以傳統的製程方法，例如是以旋塗法或化學氣相沉積法。

典型糊狀材料的溫度(所謂的"第一溫度")範圍是 100-200°C。此材料不需爲了形成非孔隙性介電材料而加入不會蒸發的多孔原(porogen)。糊狀材料的彈性模數低。將此材料沉積於支撐體上，特別是半導體基底上後，可以選擇性地將材料預處理，其詳細說明如後，然後，再進行熱固化程序，使材料快速加熱至一第二溫度，以固化之。

在 RTC 方法中，溫度上升的平均速度是每秒至少 1°C，較佳的是每秒至少 10°C，特佳的是每秒至少 30°C。因此，所形成的密實化的非孔隙性材料，其所具有的彈性模數係大於其起始材料的彈性模數。

因此，在快速熱固化的爐管中，材料產生了聚合反應和密實化反應，因此，介電薄膜的相對介電常數較低於預定值。此預定值係以傳統爐管固化所得的值，傳統爐管固化的方法係將爐管中的材料以每分鐘 10°C 或 10°C 以下的速率加熱、固化至少 15 分鐘，通常是 30 分鐘以上。而相同的材料在以 RTC 製程處理之後，其介電常數減少 0.1 以上。然而，RTC 製程之後，亦可以接著進行傳統的熱處理製程。

如上所述，第二溫度和第一溫度之間的溫度差應該要大些，較佳的是至少 200°C，更佳的是至少 225-425°C，特佳的是至少 275°C。

然而，值得注意的是，本發明亦可以以傳統的熱製程來進行材料的固化。

上述之密實化材料的介電常數是 2.60 或更低，較佳的是 2.50 或更低，更佳的是 2.40 或更低。薄膜的 CTE 係低於 $25 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ 。

此材料可歸類為“非孔隙性”，在本文中特別是指孔隙率低，通常低於 25%，較佳的是低於 20%，特佳的是低於 15%(體積)，且孔的平均尺寸是小於 5nm，較佳的是小於 2nm，更佳的是小於 1nm。在進行本發明的熱固化之後，薄膜的電子極化率相較於以傳統熱固化之處理方法所獲得者增加 0.1 以上，其說明如上。

如上所述，非孔隙性介電材料可加熱至第二溫度，亦即加熱至實際固化的溫度，以進行回火或相似的預處理或後處理。回火的方法，例如是將材料進行自紫外線輻射、深紫外線輻射、極短紫外線(Extreme UV, EUV)輻射以及紅外線輻射或電子束輻射或其結合者。經回火的材料，可再升溫，於空氣、氮氣、氫氣、形成的氣體中或真空下進行固化。

本發明之預固化和固化程序可以使得所形成的介電薄膜不含矽烷醇。

經回火和固化(密實化、交聯)的材料可沉積於第二材料層上，第二材料層係選自金屬層、阻障層、襯層或其他的介電層。

基於以上所述，本發明提供一種藉由水解和縮合反應

將矽烷氧基介電材料形成在半導體基底上的方法，此方法係將組成物塗在基底上以形成薄膜狀，然後，選擇性輻射以使薄膜圖案化，之後，對輻射後的薄膜顯影，然後，再將所形成的結構固化。

上述製程的一較佳實施例中，上述材料的形成方法，係先以旋塗法或化學氣相沉積法，將單體或聚合的材料形成在半導體基底上，然後再於半導體基底上形成一層矽氧烷聚合物，進行快速固化製程以產生聚合和密實化反應，進而形成低介電常數的材料，其相對介電常數係低於 2.6，較佳的是低於 2.5，更佳的是低於 2.4。典型的介電常數是 2.0 至小於 2.6 之間。

非多孔性材料的孔尺寸係小於 2nm，熱膨脹係數係小於 25 ppm/°C，且熱分解溫度高於 450°C。

上述的電性絕緣材料可被烘烤和圖案化，且在圖案化後的介電層其所移除的位置上可沉積電性導體材料，此材料包括：例如是銅。

上述製程例如是雙重金屬鑲嵌製程。

上述沉積和圖案化製程例如是申請人較早的申請案 PCT/FI03/00036，其所揭露之內容併入本案參考。

以下實例係用以說明，但非用以限制本發明：

例 1

前趨材料

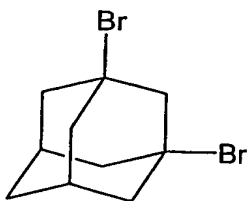
金剛基三氯甲烷 $C_{10}H_{13}SiCl_3$

製備步驟：

1. $\text{C}_{10}\text{H}_{14} + 2 \text{Br}_2 \rightarrow 1,3\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2 + 2 \text{HBr}$
2. $1,3\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12} + 2 \text{LiBr}$
3. $\text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{13} \text{SiCl}_3$

在 2000 毫升的反應瓶中加入 106.4 克(0.781 莫耳)的金剛烷 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ，接著，加入 500 毫升的二氯甲烷。然後，將混合溶液加熱至 40°C ，並加入 92 毫升(286.95 克，1.80 莫耳)的溴，然後，再加入少量的 FeBr_3 觸媒，於 40°C 攪拌 15 小時。

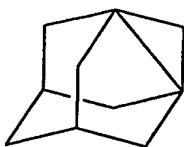
停止迴流，並以 500 毫升稀釋的 HCl 清洗溶液。接著，在反應瓶中加入硫代硫酸鈉，直至溶液的顏色由紅色轉為棕色。分離有機相，並蒸發、乾燥之。之後，將固化的 $1,3\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ 溶解於正己烷，並以置於冰箱的過濾器過濾之，之後再使之結晶。之後，再過濾、真空乾燥，以獲得純 $1,3\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$



192 克，其產率為 84%。

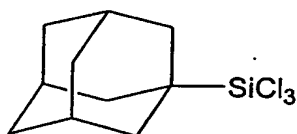
在 2000 毫升的反應瓶中加入 58 克金屬鋰，接著，再加入 500 毫升的 Et_2O 。接著，以 1000 毫升的 Et_2O 溶解 192 克(0.656 莫耳)的二溴金剛烷，並室溫下將其在 1 小時內加入於 $\text{Li}/\text{Et}_2\text{O}$ 溶液，在室溫下攪拌 15 小時。

然後，將溶液倒出，蒸發 Et_2O 。以 3×200 毫升的正戊烷，將金剛烷基脫水物從剩餘的固體材料中萃取出來，然後再將正戊烷蒸發。所獲得的 1,3-脫氫金剛烷



在使用時不需再純化。

將所獲得的 1,3-脫氫金剛烷置於 1000 毫升的反應瓶中，然後，加入 600 毫升的 HSiCl_3 以及 100 微毫升的 Speier 觸媒 (H_2PtCl_6 於乙醇中)。將溶液加熱至 40°C 持續 2 小時。其後，將過量的 HSiCl_3 ，並蒸餾所留下的 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$ 餾除，



以使其純化。沸點 $95^\circ\text{C}/1$ 毫巴。產量 123 克。

一種可選擇的前趨物-金剛基矽烷，可以金剛基三氯矽烷來製造。

將氫化鋰鋁(6.18 克)和乾燥乙醚(80 毫升)置於圓底燒瓶中。然後，將金剛基三氯矽烷(50.8 克)溶解於乙醚(50 毫升)，然後，在室溫下將此溶液逐滴加入於磁性攪拌的燒瓶中，迴流反應 24 小時。其後，將溶液過濾、蒸發。再將 1 毫升的 Et_3N 溶於 30 毫升的戊烷，並將其加入於燒瓶中，然後，小心將上層的溶液倒出、蒸發。在蒸發後，將固化的反應產物蒸餾，以獲得 22 克的金剛基矽烷(70%，

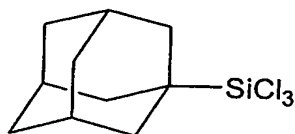
沸點為 40-50°C/2 毫巴)。 ^1H NMR: 1.95(15H)、3.68(3H)。 ^{13}C NMR: 20.63、28.86、3.997、40.61。 ^{29}Si NMR: -43.55 (q, Si-H: 190 Hz)。以氣相層析儀(GC)鑑定其純度為 95.7%。

另一種可選擇的前趨物-金剛基三氯矽(二甲胺)，可以金剛基三氯矽烷來製造。

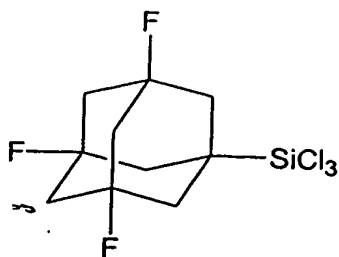
將金剛基三氯矽烷(5.59 克)、 Et_3N (9.5 克)和乾燥的乙醚(40 毫升)置入於圓底燒瓶中。然後，在 0°C 下，在 45 分鐘內，將二甲基胺緩緩通入於溶液中，然後，於室溫下，攪拌反應 18 小時。其後，過濾，並以真空移除揮發物。在 88-98 °C/1 毫巴下蒸餾，以獲得餾分 4.54 克(76%)。以氣相層析儀(GC)鑑定其純度為 97%。GC/MS(m/z): 296(62, $[\text{M}]^+$)、243(42)、151(100)、135(43)、108(33)、79(17)、74(37)。 ^1H NMR: 1.99(3H)、2.08(6H)、2.19(6H)、2.74(12H)。 ^{13}C NMR: 28.63、38.29、39.07、48.68。 ^{14}N NMR: -373.9。 ^{29}Si NMR: -10.16。

其他可應用的前趨物包括(但不僅限於)以下所示者。

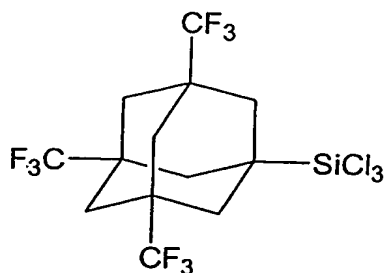
(#2) 金剛基三氯矽烷



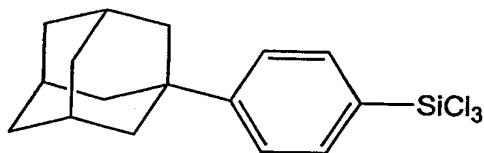
(#3) 3,5,7-三氟金剛基三氯矽烷



(#4) 3,5,7-三氟甲基金剛基三氯矽烷



(#5) 金剛基苯基三氯矽烷



此外，有一種前趨物化合物可以以金剛基丙基三氯矽烷來製備。

例 2

聚合物的製備

材料 1

金剛基 醇中間體的製備。將 7.0 克的金剛基三
□ □ (0.02595 莫耳)溶於 56 毫升的丙酮中，然後，將此溶
液逐滴加入於含有丙 (70 毫升)、三乙 (9.19 克，0.0908
莫耳)和水(4.67 克，0.2595 毫升)的溶液中，並在 20 分鐘
內滴完。在加入的過程中，溶液被充分混合並且溶液的溫
度係維持在室溫(20°C，水浴)，之後，即可形成白色 澱。

在加入之後，將混合的溶液在室溫下進行反應 20 小時。

以旋轉蒸發器將溶液乾燥(30°C, 200 毫巴)。然後，加入 50 毫升的水，攪拌 10 分鐘。之後，過濾溶液，並以 25 毫升的水清洗三次，以獲得白色粉末。然後，將粉末真空乾燥(40°C, 1 毫巴)，以獲得 5.14 克的金剛基矽烷醇單體化合物與寡聚物。

低介電常數樹脂的製備。於 65°C 下，將 5.0 克的金剛基矽烷醇溶解於 17.4 毫升的 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，然後，再將溶液冷卻至室溫。之後，將此溶液逐滴加入於含有甲基三氯矽烷(15.8 克, 0.106 莫耳)、乙烯三氯矽烷(2.0 克, 0.0123 莫耳)、二乙醚(77 毫升)以及三乙胺(8.7 克, 0.0867 莫耳)的溶液中，並在 15 分鐘內滴完。在加入的過程中，溶液被充分混合並且溶液的溫度係維持在室溫(20°C, 水浴)，之後，再於室溫下混合溶液 1 小時。

將所形成的溶液真空乾燥(40°C, 1 毫巴, 30 分鐘)。之後，加入 77 毫升的二氯甲烷(DCM)，然後，將溶液冰浴。接著，將 22 毫升的鹽酸(37%)逐滴加入，並在 30 分鐘內滴完。之後，將反應混合物在低於 5°C 的溫度下攪拌 90 分鐘，然後在室溫下攪拌 60 分鐘。

之後，將二氯甲烷相分離、移除。再以 30 毫升的二氯甲烷清洗鹽酸/水相 2 次。將二氯甲烷溶液收集起來，然後，以 500 毫升的水(pH 6)萃取 8 次。以旋轉蒸發器(40°C, 1 毫巴, 45 分鐘)將收集得的二氯甲烷溶液乾燥，再於高真空下(20°C, 1 毫巴, 2 小時)乾燥，以獲得 6.0 克

的材料。然後，以膠體滲透層析儀(GPC)以及市售的窄苯
乙烯為標準鑑定所獲得的材料的分子量(M_p)為 17900 克/莫
耳。

將所聚合的材料溶解於 140 毫升含有 1wt.-%三乙胺的
甲苯溶液中。然後，將所形成的溶液迴流 2 小時，然後，
再以旋轉蒸發器乾燥(60°C，10 毫巴，40 分鐘)，接著再進
行真空乾燥(20°C，1 毫巴，2 小時)，以獲得 5.78 克的材
料。以 GPC 鑑定其分子量(M_p)為 26080 克/莫耳。¹H NMR
顯示其組成含有 23 莫耳% 的金剛基、66 莫耳% 的甲基、
11 莫耳% 的乙烯重複單位。以熱重分析儀(TGA)分析， T_0
為 460°C，400-500°C(加熱速率 5 °C/分鐘)的重量損失為
2.7%。

例 3

聚合材料 1A-替代的方法

*金剛基矽烷醇中間體的製備。*金剛基矽烷醇的製備方
法與例 2 之方法相似，但丙酮改以四氫呋喃(THF)。因此，
7.0 克的金剛基三氯矽烷(0.02595 莫耳)係溶於 21 毫升的
THF 中。然後，此溶液係逐滴加入於含有 THF(70 毫升)、
三乙胺(9.19 克，0.0908 莫耳)和水(4.67 克，0.2595 毫升)
的溶液中，並在 20 分鐘內滴完。在加入的過程中，溶液
被充分混合並且溶液的溫度係維持在室溫(20°C，水浴)，
之後，即可形成白色沉澱。在加入之後，將混合的溶液在
室溫下進行反應 22 小時。

以旋轉蒸發器將溶液乾燥(35°C, 170 毫巴)。然後, 加入 50 毫升的水, 攪拌 10 分鐘。之後, 過濾溶液, 並以 25 毫升的水清洗三次, 以獲得白色粉末。然後, 將粉末真空乾燥(40°C, 1 毫巴), 以獲得 4.62 克的金剛基矽烷醇單體化合物與寡聚物。

例 4

聚合材料 1B-替代方法

於 65°C 下, 將例 1 所製備的金剛基矽醇烷 9.75 克溶於 34 毫升的 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)中, 然後, 再將溶液冷卻至室溫。之後, 將此溶液逐滴加入於含有甲基三氯矽烷(30.1 克, 0.201 莫耳)、乙烯三氯矽烷(4.03 克, 0.026 莫耳)、二乙醚(146 毫升)以及三乙胺(16.6 克, 0.164 莫耳)的溶液中, 並在 30 分鐘內滴完。在加入的過程中, 溶液被充分混合並且溶液的溫度係維持在室溫(20°C, 水浴), 之後, 再於室溫下混合溶液 3 小時。

將所形成的溶液真空乾燥(40°C, 1 毫巴, 2 小時)。之後, 加入 77 毫升的二氯甲烷(DCM), 然後, 將溶液冰浴。接著, 將 36 毫升的鹽酸(37%)逐滴加入, 並在 60 分鐘內滴完。之後, 將反應混合物在低於 5°C 的溫度下攪拌 90 分鐘, 然後在室溫下攪拌 24 小時。

之後, 將二氯甲烷相分離、移除、收集。以 60 毫升的二氯甲烷清洗鹽酸/水相 2 次。將二氯甲烷溶液收集起來, 然後, 以 200 毫升的水(pH 6)萃取 10 次。再以旋轉蒸

發器(40°C, 10 毫巴, 60 分鐘)將收集得的二氯甲烷乾燥, 再於高真空下(20°C, 1 毫巴, 60 分鐘)乾燥, 以獲得 11.6 克的材料。然後, 以膠體滲透層析儀(GPC)鑑定所獲得的材料的分子量(M_p)為 27610 克/莫耳。

將所聚合的材料溶解於 232 毫升含有 1wt.-%三乙胺的甲苯溶液中。然後, 將所形成的溶液迴流(油浴溫度 150°C)2 小時, 然後, 再以旋轉蒸發器乾燥(60°C, 10 毫巴, 60 分鐘), 接著再進行真空乾燥(20°C, 1 毫巴, 2 小時), 以獲得 11.8 克的材料。以 GPC 鑑定其分子量(M_p)為 30500 克/莫耳。¹H NMR 顯示其組成含有 27 莫耳% 的金剛基、62 莫耳% 的甲基、11 莫耳% 的乙烯重複單位。以熱重分析儀(TGA)分析, T_0 為 460°C, 400-500°C(加熱速率 5 °C/分鐘)的重量損失為 3.2%。

例 5

聚合材料 1C-替代方法

將例 3 所製備的低分子量材料 3.6 克溶解於 18 毫升含有 4wt.-% 三乙胺的二甲苯中。之後, 將溶液迴流 3 小時。再以旋轉蒸發器乾燥(70°C, 10 毫巴, 30 分鐘), 接著再進行真空乾燥(70°C, 1 毫巴, 2 小時), 以獲得 3.45 克的材料。以 GPC 鑑定其分子量(M_p)為 46880 克/莫耳。

例 6

比較材料 2B

比較材料 2B 和聚合材料 1B 的具有相似的結構，但以有機三烷氧基矽烷作為前趨物，以代替例 4 中的三氯矽烷。因此，金剛基三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷和乙烯基三乙氧基矽烷的使用量的比例，係可以使得最終的聚合物中的有機官能基部的最終濃度與例 4 之聚合材料 1B 者相似。將前趨物溶解於丙酮中，然後，將此溶液冰浴。之後，再將 9.52 克的 0.5M 的鹽酸逐滴加入於溶液中，並在 50 分鐘內滴完。在加入的過程中，溶液被充分混合。之後，將溶液再迴流 3 小時。然後，加入過量的甲苯，並將丙酮蒸發。之後，再加入過量的水，並於室溫下攪拌溶液 10 分鐘。將甲苯相分離、移除。然後，以旋轉蒸發器乾燥，最後，再於高真空中進行乾燥。

將材料溶於過量含有 1wt.-%三乙胺的甲苯溶液中。然後，將所形成的溶液迴流 2 小時，然後，以旋轉蒸發器乾燥，接著再進行真空乾燥，以獲得均相聚合物，其產率為 65%。以 GPC 鑑定其分子量(M_p)為 21840 克/莫耳。

例 7

各例材料的處理和測試

測試膜 1A

以 3000 轉速的旋塗沉積機台將例 4 所製備的材料 1B，沉積於 n 型矽晶片上，以形成 500nm 厚的測試膜。然後，再於 200°C 的加熱板上預固化 5 分鐘，之後，再於爐管中處理。爐管回火處理係於 450°C 氮氣流的環境下處理 60

分鐘。介電常數係以金氧半(MOS)元件來測試。進行測試所施加的頻率是 100kHz。孔隙率係以孔隙橢圓儀(porosity ellipsometer)來測量；楊氏係數和硬度則是以奈米壓痕(nanoindentation)來測量。

測試膜 IB

以 3000 轉速的旋塗沉積機台將例 4 所製備的材料 1B，沉積於 n 型矽晶片上，以形成 500nm 厚的測試膜。然後，再於 200°C 的加熱板上預固化 5 分鐘，之後，再進行快速熱迴火處理。快速熱回火處理係以於 450°C 的真空環境下處理 60 分鐘，且其第二溫度的升溫速率為 30°C。介電常數係以金氧半(MOS)元件來測試。進行測試所施加的頻率是 100kHz。孔隙率係以孔隙橢圓儀來測量；楊氏係數和硬度則是以奈米壓痕來測量。

測試膜 IIA

以 3000 轉速的旋塗沉積機台將例 6 所製備的材料 2B，沉積於 n 型矽晶片上，以形成 500nm 厚的測試膜。然後，再於 200°C 的加熱板上預固化 5 分鐘，之後，再於爐管中處理。爐管回火處理係於 450°C 氮氣流的環境下處理 60 分鐘。介電常數係以金氧半(MOS)元件來測試。進行測試所施加的頻率是 100kHz。孔隙率係以孔隙橢圓儀來測量；楊氏係數和硬度則是以奈米壓痕來測量。

測試膜 IIB

以 3000 轉速的旋塗沉積機台將例 6 所製備的材料 2B，沉積於 n 型矽晶片上，以形成 500nm 厚的測試膜。然後，再於 200°C 的加熱板上預固化 5 分鐘，之後，再進行快速熱迴火處理。快速熱回火處理係以於 450°C 的真空環境下處理 60 分鐘，且其第二溫度的升溫速率為 30°C。介電常數係以金氧半(MOS)元件來測試。進行測試所施加的頻率是 100kHz。孔隙率係以孔隙橢圓儀來測量；楊氏係數和硬度則是以奈米壓痕來測量。

各測試膜的結果如表 2 所示：

表 2：

膜	介電常數 (10kHz)	孔隙率 (%)	楊氏係數 (GPa)	硬度 (GPa)	遺漏電流 (nA/cm ²)
IA	2.53	8	6.9	0.52	0.03
IB	2.32	17	6.5	0.49	0.05
IIA	2.62	13	6.4	0.32	0.7
IIB	2.42	28	3.8	0.19	1.2

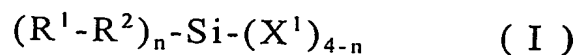
很清楚地，由數據的比較可知，以有機氯矽烷和其衍生物作為起始物或前趨物的結果較佳，這是因為其具有較佳的電子特性，如低介電常數、較低的孔隙率和較佳的機械效能等。此外，以有機氯矽烷作為前趨物時，由其實際測試元件的離漏電流較低，可以得知其殘留矽烷醇的程度較低。再者，有機氯矽烷非常易於水解和聚縮合，因此，

其所形成的聚合物網絡非常純而不含矽烷醇型的雜質，故有機氯矽烷作為前趨物時的總體效能較佳。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

拾、申請專利範圍：

1.一種低介電常數聚合物，其包括多數個單體單元，該些單體單元是由具有式(I)之化合物所衍生，



其中，

各 X^1 係選自氫及無機離去基；

R^2 是一選擇性基團，且其包括具有 1 至 6 碳原子之亞烷基或芳烯；

R^1 是一聚環烷基；以及

n 是為 1 至 3 之整數。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物之有機含量在 30 至 70wt.-%。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^1 是具有 9 至 16 碳原子的聚環烷基。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^1 是一籠形化合物(cage compound)。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^1 是金剛基或二金剛基。

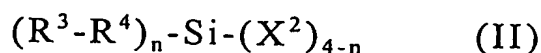
6.如申請專利範圍第 5 項所述之低介電常數聚合物，其中該金剛基或二金剛基被 1 至 3 個烷基所取代，並且係選擇性具有 1 至 6 個鹵素取代基。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，

其中該無機離去基係選自鹵素。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物係由式(I)化合物均相聚合反應以獲得者

9.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物係由式(I)之化合物與一式(II)之化合物共聚合反應以獲得者，



其中，

X^2 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基以及 OH 基之一可水解基；

R^4 是一選擇性基團，且其係包括一具有 1 至 6 個碳原子之亞烷基或芳烯；

R^3 是具有 1 至 16 碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之烯基、具有 3 至 16 個碳原子之環烷基、具有 5 至 18 個碳原子之芳香烴基或具有 7 至 16 個碳原子之聚環烷基之基團；以及

n 是為 1 至 3 之整數。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^3 是選自具有 1 至 6 個碳原子之烷基基團、具有 2 至 6 個碳原子之烯基，以及具有 6 個碳原子之芳香烴基基團。

11.如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述之低介電常

數聚合物，其中式(I)化合物與式(II)化合物所衍生之單體單元之莫耳比為 25 : 75 至 75 : 25。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^1 或 R^3 係分別直接與其式(I)化合物中的該矽原子鍵結。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中 R^1 或 R^3 係分別以一烯鏈與式(I)化合物中的該矽原子鍵結，其中該烯鏈係選自亞甲基、亞乙基、亞丙基或選自亞苯基(phenylene)之芳烯。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中所有介電成份在 1MHz 的總量是 2.50 或更低。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該聚合物的取向極化率介電常數是 0.4 或更低。

16.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物的氧含量低於 15 原子%。

17.如申請專利範圍第 9 項所述之低介電常數聚合物，其中該聚合物的碳含量大於 25 原子%。

18.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物在固化後的介電常數是 2.5 或更低。

19.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物的孔隙率低於 20%。

20.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物的平均孔半徑小於 1nm。

21.如申請專利範圍第 1 項所述之低介電常數聚合物，其中該低介電常數聚合物在固化後所形成之薄膜的楊氏係數大於 4Gpa。

22.一種介電常數聚合物，其包括多數個單體單元，該單體單元係衍生自金剛基三氯矽烷、金剛基丙基三氯矽烷、3,5,7-三氟金剛基三氯矽烷、3,5,7-三氟甲基金剛基三氯矽烷以及金剛基苯基三氯矽烷之化合物所組成之族群其中之一。

23.一種形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，包括：

將式(I)之一第一矽化合物水解，且選擇性將一具有式(II)之一第二矽化合物水解，以產生一矽氧烷介電材料；

沉積該矽氧烷介電材料於一基底上，以形成一薄層；
以及

固化該薄層，以形成一薄膜。

24.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該基底是一半導體基底。

25.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該介電材料是提供於一電性導電材料之一交替區中之該半導體基底上。

26.如申請專利範圍第 25 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該電性導電材料包括鋁或銅。

27.如申請專利範圍第 25 項所述之形成介電常數為 2.5

或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該交替區的形成方法係沉積、圖案化該矽氧烷介電材料，再沉積該電性導電材料。

28.如申請專利範圍第 27 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中沉積該矽氧烷介電材料以及該電性導電材料是銅鑲嵌的部分製程。

29.如申請專利範圍第 25 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該交替區的形成方法係沉積、圖案化該電性導電材料，再沉積該矽氧烷介電材料。

30.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料是藉由旋塗製程、噴塗、浸塗或化學氣相沉積法而沉積在該基底上。

31.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料在固化之前先進行回火。

32.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中在固化之後更包括一第二熱處理步驟，以使該介電常數降得更低。

33.如申請專利範圍第 32 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該第二熱處理是以紫外線輻射照射。

34.如申請專利範圍第 31 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該回火步驟是將一電磁輻射照射在該矽氧烷介電材料上。

35.如申請專利範圍第 34 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該電磁輻射是選自紫外線輻射、深紫外線輻射、極短紫外線(Extreme UV, EUV) 輻射以及紅外線輻射或其組合。

36.如申請專利範圍第 31 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料之回火製程是暴露於電子束中的以完成者。

37.如申請專利範圍第 31 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料係在回火之後才於空氣、氮、氬中固化形成氣體或真空固化。

38.如申請專利範圍第 31 項中任一項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料在該回火以及該固化步驟後，其所含的矽烷醇(silanol)少於 0.001wt% 。

39.如申請專利範圍第 31 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料在該回火以及該固化步驟後不含矽烷醇。

40.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中在該矽氧烷介電材料在回火後，係在其上沉積一次層(subsequent layer)，該次層係選自於金屬、擴散阻障層、襯墊、硬罩幕層或另一介電層。

41.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，更包括：

將一前驅物水解、濃縮，以製備一矽氧烷組成物，並

以該矽氧烷組成物形成該矽氧烷介電材料；

將該矽氧烷材料覆蓋在該基底上，以形成一材料層；

讓該材料層選擇暴露於電磁輻射或電子束中，以圖案化該材料層；

顯影該材料層所暴露之處；以及

進行該固化步驟。

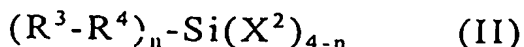
42.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料之介電常數為 2.1 至 2.3。

43.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料在固化後的密度是 1.2g/cm^3 或更高。

44.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該矽氧烷介電材料的熱膨脹係數小於 25ppm/k 。

45.如申請專利範圍第 23 項所述之形成介電常數為 2.5 或低於 2.5 之薄膜的方法，其中該介電材料的熱分解溫度高於 400°C 。

46.一種用於低介電常數介電材料之複合材料，該複合材料包多數個共聚合物，該些共聚物係由至少一種具有式 (II) 之共單體與一種具有式 (III) 之矽化合物共聚合反應形成，



其中，

X^2 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基以及 OH 基之一可水解基；

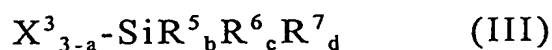
R^4 是一選擇性基團，且其係包括一具有 1 至 6 個碳原子之亞烷基或芳烯；

R^3 是具有 1 至 16 碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之烯基、具有 3 至 16 個碳原子之環烷基、具有 5 至 18 個碳原子之芳香烴基或具有 7 至 16 個碳原子之聚環烷基之基團；以及

n 是為 1 至 3 之整數，

且其中，該矽化合物係選自(a)、(b)與(c)之矽化合物：

(a) 具有式(III)之矽化合物



其中 X^3 表示一可水解基， R^7 可選擇性具有一個或多個取代基的烯基或炔基， R^5 與 R^6 係選自氫、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基或炔基，以及被取代或未被取代的芳香基， a 是 0、1 或 2 之整數， b 是 $a+1$ 之整數， c 是 0、1 或 2 之整數， d 是 0 或 1 之整數，且 $b+c+d=3$ ，

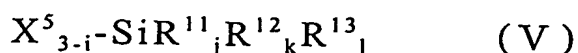
(b) 具有式(IV)之矽化合物



其中 X^4 表示一可水解基， R^8 是有一芳香基，其可選擇性具有一個或多個取代基， R^9 與 R^{10} 係選自氫、被取代

或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基或炔基，以及被取代或未被取代的芳香基， e 是 0、1 或 2 之整數， f 是 $e+1$ 之整數， g 是 0、1 或 2 之整數， h 是 0 或 1 之整數且 $f+g+h=3$ ，

(c) 具有式(V)之矽化合物



其中 X^5 表示一可水解基， R^{11} 是氫或烷基，該烷基可選擇性具有一個或多個取代基， R^{12} 與 R^{13} 係選自氫、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基或炔基， i 是 0、1 或 2 之整數， j 是 $i+1$ 之整數， k 是 0、1 或 2 之整數， l 是 0 或 1 之整數，且 $j+k+l=3$ ，

且，該共聚合反應係至少使用具有式(II)之共單體，且其中 R^3 是具有 7 至 16 個碳原子之聚環烷基。

47.一種具有緻密介電材料之電子元件，該緻密介電材料係由申請專利範圍第 1、22 或 46 項所述之材料所形成者。

48.一種在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，其步驟包括：

以旋塗法或化學氣相沉積法將一單體、寡聚物、全部或部份聚合的沉積材料形成在一半導體基底上，其中該沉積材料係由一前趨物材料所形成，該前趨物材料包括式(I)之含矽化合物；

進行一固化製程，使該基底上之該沉積材料活化聚合

反應及密實化反應，以形成一矽氧烷聚合物薄膜；以及
藉以在該半導體基底上形成一介電常數小於 2.6 之材料。

49.如申請專利範圍第 48 項所述之在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，包括：

在該基底上提供具有第一密度之一介電材料；以及
將該具有第一密度之介電材料由一第一溫度加熱至一第二溫度，以使之固化，而產生一具有第二密度之介電材料，該第二密度比第一密度低 10%或更多。

50.如申請專利範圍第 48 項或第 49 項所述之在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，包括：

在一基底上提供一具有一第一彈性模數之介電材料；
以及

將具有該第一彈性模數之該介電材料由一第一溫度加熱至一第二溫度，以使之固化，而產生一具有第二彈性模數之介電材料，該第二彈性模數比第一彈性模數高 50%或更多。

51.如申請專利範圍第 48 或 49 項所述之在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，包括：

在一基底上提供一介電材料，該介電材料包括一矽氧烷材料；以及

將該介電材料由一第一溫度加熱至一第二溫度，以使之固化，而產生具有一熱膨脹係數小於 25ppm/k 之介電材

料。

52.如申請專利範圍第 1 或 22 項所述之低介電常數聚合物或如申請專利範圍第 23、46 或 48 項所述之在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，其中該介電材料之孔徑小於 2nm。

53.如申請專利範圍第 1 或 22 項所述之低介電常數聚合物或如申請專利範圍第 23、46 或 48 項所述之在半導體基底上形成介電常數為 2.6 或更低之介電材料的方法，其中該介電材料之熱穩定大於 425°C。